

ANALYZING METHOD FOR AROMA COMPONENT OF LIQUOR

Publication number: JP4215062

Publication date: 1992-08-05

Inventor: NAGAI HIROMI

Applicant: SHIMADZU CORP

Classification:

- international: G01N30/06; G01N1/22; G01N30/04; G01N30/88;
G01N33/14; G01N1/22; G01N30/00; G01N33/02; (IPC1-
7): G01N30/06; G01N30/88

- European:

Application number: JP19900410411 19901212

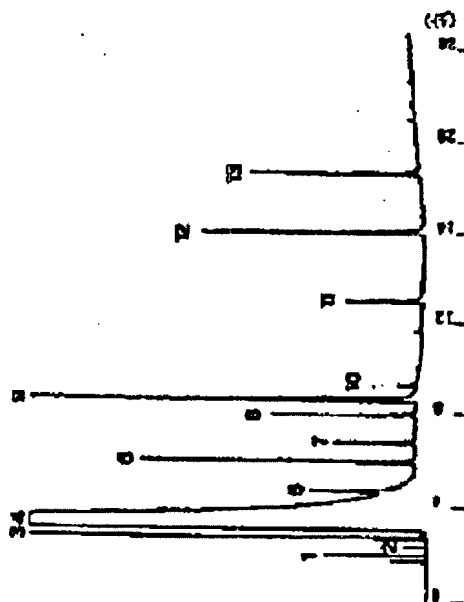
Priority number(s): JP19900410411 19901212

Report a data error here

Abstract of JP4215062

PURPOSE: To provide an analysing method by a gas chromatography capable of analyzing the medium and the high boiling point volatile component of the aroma component of a liquor when the aroma component of the liquor is analyzed through a head space method by gas chromatography simple to operate.

CONSTITUTION: Head space gas is produced by heating a sample, prepared by adding water and/or inorganic salt in a liquor, in a closed container. By analyzing the head space gas by gas chromatograph, analyzing sensitivity is improved for a medium and a high boiling point volatile aroma component, such as an n-caproic acid ethyl component 10, an n-caprylic acid ethyl component 11, an n-capric acid ethyl component 12, and an n-lauric acid ethyl component 13.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 30/06	Z	7621-2 J		
30/88	C	7621-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21) 出願番号 特願平2-410411

(22) 出願日 平成2年(1990)12月12日

特許法第30条第 項適用申請有り 平成2年10月16日～
18日、第39年会講演要旨集において「ヘッドスペースGC
による酒の香気成分の感度向上への検討」に発表

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 長井 裕美

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

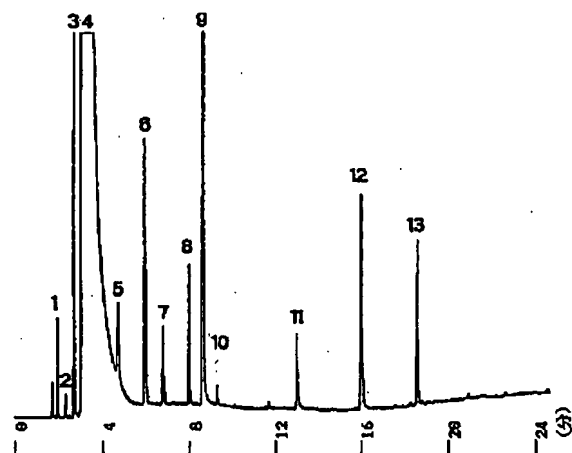
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酒類の香気成分の分析方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、操作の簡便なガスクロマトグラフィーによるヘッドスペース法を用いて、酒類の香気成分を分析するに当たり、酒類の香気成分の、中、高沸点揮発成分がより感度良く分析し得るガスクロマトグラフによる分析方法を提供する。

【構成】 酒類に水、および/または無機塩類を添加した試料を密閉容器中で加熱して得られるヘッドスペースガスをガスクロマトグラフで分析することにより、n-カブロン酸エチル成分10、n-カプリル酸エチル成分11、n-カプリン酸エチル成分12、n-ラウリン酸エチル成分13等の、中、高沸点揮発香気成分の分析感度が向上する。



10…n-カブロン酸エチル成分
11…n-カプリル酸エチル成分
12…n-カプリン酸エチル成分
13…n-ラウリン酸エチル成分

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に於いて、酒類に水を添加した試料を用いることを特徴とするガスクロマトグラフによる酒類の香気成分の分析方法。

【請求項2】 ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に於いて、酒類に無機塩を添加した試料を用いることを特徴とするガスクロマトグラフによる酒類の香気成分の分析方法。

【請求項3】 ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に於いて、酒類に水および無機塩を添加した試料を用いることを特徴とするガスクロマトグラフによる酒類の香気成分の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に関するものである。特に、ガスクロマトグラフを用いて操作が簡便で、感度良く酒類の香気成分を分析する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、醸造分野に於いて、酒類の香気成分が注目されており、香気成分の分析を行い、品質管理や研究開発が行われてきている。特に香気成分としては各種エステル類やアルコール類が主体でありこれらの香気成分を感度良く分析することが重要である。

【0003】 従来、これらの酒類の香気成分のガスクロマトグラフィーによる分析方法としては、その1つにヘッドスペース法により酒類をそのまま試料として用いる分析法が行われている。ヘッドスペース法は、分析対象となる試料（この場合は酒類）をバイアルビンなどの密閉容器に封入し、加熱して揮発成分を前記容器の空間部の気相に蒸発させ、この気相成分をガスクロマトグラフに注入して分析する手法である。この方法は操作が簡便で、低沸点香気成分に対しては高感度に検出でき、また、標準添加法を用いることにより比較的精度良く定量もできるが中、高沸点揮発成分に対しては感度が悪いという課題があった。

【0004】 また、酒類を直接採取してガスクロマトグラフに注入して分析する直接注入法は、高沸点成分について感度が高いが、香気と無関係な成分まで検出されるため、得られたガスクロマトグラムの解析が複雑になり、更に糖類その他の不揮発性成分もガスクロマトグラフに導入されるため、気化しない成分がガスクロマトグラフの試料注入口やカラム内で炭化するなど汚染が生じるといった欠点がある。

【0005】 また、試料中に窒素ガスなどを吹き込んで、出てきた揮発成分を吸着剤の挿入されている吸着管に吸着させ、トラップした成分をこの吸着管を加熱する

ことにより脱着させてガスクロマトグラフに導入して分析するパージアンドトラップ法は、香気成分に対して感度は高いが、操作が複雑であり、また、バッチ毎にバラツキが生じて再現性が悪く、定量分析が困難であると言った欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、操作の簡便な前記ヘッドスペース法を用いて、酒類の香気成分を分析するに当たり、従来法の欠点である香気成分の、中、高沸点揮発成分に対して感度が悪いという課題を解決し、酒類の香気成分の、中、高沸点揮発成分がより感度良く分析し得るガスクロマトグラフによる分析方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するために本発明は次の構成を有するものである。

【0008】

(1) ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に於いて、酒類に水を添加した試料を用いることを特徴とするガスクロマトグラフによる酒類の香気成分の分析方法。

【0009】

(2) ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に於いて、酒類に無機塩を添加した試料を用いることを特徴とするガスクロマトグラフによる酒類の香気成分の分析方法。

【0010】

(3) ガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析する方法に於いて、酒類に水および無機塩を添加した試料を用いることを特徴とするガスクロマトグラフによる酒類の香気成分の分析方法。

【0011】

【作用】 本発明は前述の如くガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析するに当たり、酒類に水、ないしは無機塩、あるいはこの両者を添加した試料を用いることによって、採取する試料となる気相に酒類の香気成分がより多く揮発され、その結果感度の良い分析が可能になる。

【0012】 すなわち、酒類に水を添加した場合は気液平衡が酒類単独の場合と異なって、より気相中に、中、高沸点成分が出やすくなり、また、無機塩類を添加した場合は、塩析効果により香気成分が気相に放出されやすくなり、また、水と無機塩類を併用した場合には、前記の作用が共に発揮され気相中に、中、高沸点揮発成分をより多く含ませることができる。

【0013】

【実施例】 実施例1

分析試料5mlを20ml容のバイアルビンに封入し、100℃で30分間保温した後、そのヘッドスペースガス0.8mlを採取し、スプリット比1:14のスプリ

ット法でガスクロマトグラフ装置に導入し分析を行った。

【0014】ガスクロマトグラフとしては“島津全自動ヘッドスペースガス分析システムHSS-2B”（株式会社島津製作所製）を用いた。

【0015】カラムは固定相液体としてポリエチレングリコール（分子量約20000）が膜厚0.5 μ mでコーティングされた長さ25m、内径0.33mmの溶融シリカキャピラリーカラム（株式会社島津製作所製“CBP20-S25-050”）を用いた。試料気化室の温度は200℃に設定し、キャリアガスはヘリウムを1.3ml/分の流量で用いた。検出器は水素炎イオン化検出器を用い、検出器の温度は230℃に設定し、また、前記カラムの温度は50℃で5分間保ち、次いで10℃/分の昇温速度で200℃まで昇温する条件で分析した。

【0016】分析した試料は次の3種類である。

試料A：ウイスキー（サントリー株式会社製“サントリーレッド”）2mlに水3mlを添加したもの。

試料B：試料Aに更に5MのNaClを添加したもの。

試料C：ウイスキー（サントリー株式会社製“サントリーレッド”）をそのまま用いたもの（比較例）。

【0017】以上の3つの試料による得られたガスクロマトグラムの比較を行ったところ試料Aは試料Cに比べてピーク面積（単位 μ V \cdot sec）に於いてn-カブロン酸エチルで2倍、n-カプリル酸エチルで5倍、n-カプリン酸エチルで6.5倍、n-ラウリン酸エチルで7倍の感度の上昇が見られた。

【0018】また、試料Bは試料Cに比べて、ピーク面積（単位 μ V \cdot sec）に於いてn-カブロン酸エチルで3.3倍、n-カプリル酸エチルで5.5倍、n-カプリン酸エチルで6.8倍、n-ラウリン酸エチルで10倍の感度の上昇が見られた。

【0019】分析結果の各クロマトグラムを図1～3に示した。試料Aを用いた場合を図1に、試料B、試料Cを用いた場合をそれぞれ図2、図3に示した。各図中、横軸の数字は時間（単位：分）を表し、各ピーク1～13はそれぞれ次の成分を示している。

【0020】1はアセトアルデヒド成分、2はアセトン成分、3はエチルアセテート成分、4はエタノール成分、5はn-プロピルアルコール成分、6はイソブチルアルコール成分、7はイソアミルアセテート成分、8はn-アミルアセテート成分、9はイソアミルアルコール成分、10はn-カブロン酸エチル成分、11はn-カプリル酸エチル成分、12はn-カプリン酸エチル成分、13はn-ラウリン酸エチル成分を示す。図1～3の比較からも、本発明方法が特に中、高沸点成分の検出感度が高められていることが分かる。

【0021】実施例2

試料としてウイスキー（サントリー株式会社製“サント

リーレッド”）2mlに水3mlを加えた場合の検出される各成分のクロマトグラムのピーク面積を100とした場合、更にこの試料にNaClを5M、NaClを3M、MgCl₂を3M、CaCl₂を3MあるいはMnCl₂を5Mそれぞれ添加した試料を用いた場合の各クロマトグラムの相対ピーク面積を図4に示した。分析条件は実施例1と同じ条件を採用した。

【0022】図4中、曲線20がNaClを5M、曲線21がNaClを3M、曲線22がMgCl₂を3M、曲線23がCaCl₂を3M、曲線24がMnCl₂を5M添加した場合を示しており、AAはアセトアルデヒド成分、EtAcはエチルアセテート成分、PrOHはn-プロピルアルコール成分、IBOHはイソブチルアルコール成分、IAAcはイソアミルアセテート成分、IAOHはイソアミルアルコール成分、EtC₆はn-カブロン酸エチル成分、EtC₈はn-カプリル酸エチル成分、EtC₁₀はn-カプリン酸エチル成分、EtC₁₂はn-ラウリン酸エチル成分をそれぞれ示している。

【0023】このように、これら無機塩と水との併用により、より高い感度の向上が認められることが分かった。

【0024】また、その他、CoCl₂、NiCl₂、Na₂S₂O₃などの無機塩についてもほぼ同様な検出感度の向上が見られる。

【0025】実施例3

実施例1と同様の方法で次の試料を調整し分析した。

試料D：日本酒（月桂冠株式会社製“月桂冠”1級酒）5mlをそのまま用いた場合（比較例）。

試料E：上記試料Dに5MのNaClを添加した試料。

試料F：吟醸酒5mlに5MのNaClを添加した試料。

【0026】それぞれの分析結果のガスクロマトグラムを図5～7に示した。図5が試料Dを用いた場合、図6、図7はそれぞれ試料E、Fを用いた場合を示している。図5と図6、7の比較からも明らかのように、本発明方法において、中沸点成分の検出感度の向上が認められる。また、吟醸酒は日本酒の普通酒に比べて、高沸点成分のエステル成分が多く含まれていることがわかる。

【0027】なお、各図中の記号はすべて実施例1で説明したものと同一である。

【0028】以上、実施例1～3では酒類としてウイスキーと日本酒の場合について説明したが、分析の対象となる酒類は特にこれらに限定されるものではなく、例えば日本酒、ウイスキー、ワイン、ブランデー、ウォッカ、ラム酒、ビール、味醂など各種の酒類に適用できる。

【0029】また、分析に用いる試料の調整は、水を添加する場合は、酒の種類によっても異なるが、水の含有量が容量で全体の1～80%程度が用いられ、特にエタノール濃度で10～20体積%となる様に調整するのが

望ましい。

【0030】また、無機塩類を用いる場合には、濃度3 M程度から飽和濃度の範囲で用いるのが好ましい。水と無機塩類を併用する場合は、それぞれ上記で示した範囲が好ましい。

【0031】分析に使用する分離管の材質は熔融シリカの他にステンレス、ガラス等が用いられ、キャピラリーカラムの他に適宜の担体を充填したパックドカラムを用いることもできる。

【0032】キャリアーガスはヘリウムや窒素ガスが好ましく用いられる。

【0033】

【発明の効果】本発明はガスクロマトグラフィーのヘッドスペース法により酒類の香気成分を分析するに当たり、酒類に水、ないしは無機塩、あるいはこの両者を添加した試料を用いることによって、簡便で感度の良い分析方法を提供できる。特に、中、高沸点揮発成分の検出感度を向上させることができる。また、定量分析に於いても、より精度の高い分析方法を提供できる。

【0034】また、水と無機塩類を併用した場合には、感度の向上効果がより顕著に発揮される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例のウイスキーに水を添加した試料を用いた場合のガスクロマトグラムを示す図である。

【図2】本発明の実施例のウイスキーに水とNaClを添加した試料を用いた場合のガスクロマトグラムを示す図である。

【図3】比較例のウイスキーをそのまま試料として用い

た場合のガスクロマトグラムを示す図である。

【図4】本発明の実施例のウイスキーに水と各種無機塩を添加した試料を用いた場合のガスクロマトグラムの各成分毎の相対ピーク面積を示す図である。

【図5】比較例の日本酒をそのまま試料として用いた場合のガスクロマトグラムを示す図である。

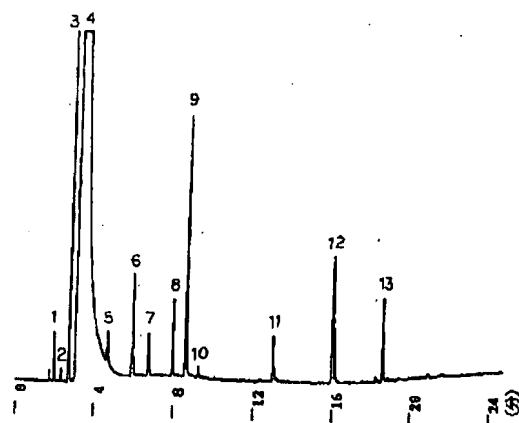
【図6】本発明の実施例の日本酒にNaClを添加した試料を用いた場合のガスクロマトグラムを示す図である。

【図7】本発明の実施例の吟醸酒にNaClを添加した試料を用いた場合のガスクロマトグラムを示す図である。

【符号の説明】

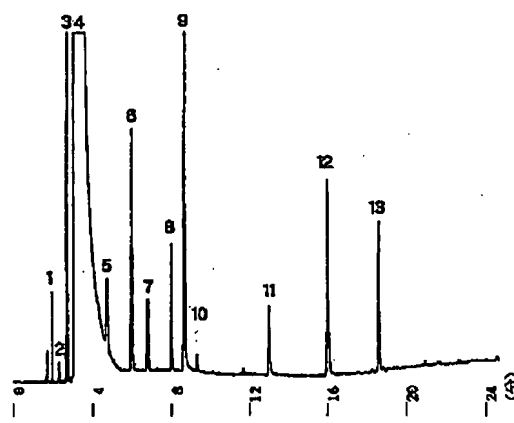
- | | |
|----|----------------------------|
| 5 | n-プロピルアルコール成分 |
| 6 | イソブチルアルコール成分 |
| 7 | イソアミルアセテート成分 |
| 8 | n-アミルアセテート成分 |
| 9 | イソアミルアルコール成分 |
| 10 | n-カプロン酸エチル成分 |
| 11 | n-カプリル酸エチル成分 |
| 12 | n-カプリン酸エチル成分 |
| 13 | n-ラウリン酸エチル成分 |
| 20 | NaCl 5Mの場合の曲線 |
| 21 | NaCl 3Mの場合の曲線 |
| 22 | MgCl ₂ 3Mの場合の曲線 |
| 23 | CaCl ₂ 3Mの場合の曲線 |
| 24 | MnCl ₂ 5Mの場合の曲線 |

【図1】



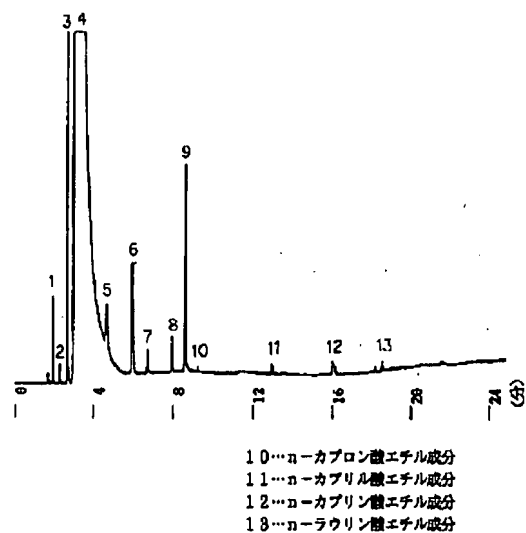
- 10...n-カプロン酸エチル成分
11...n-カプリル酸エチル成分
12...n-カプリン酸エチル成分
13...n-ラウリン酸エチル成分

【図2】

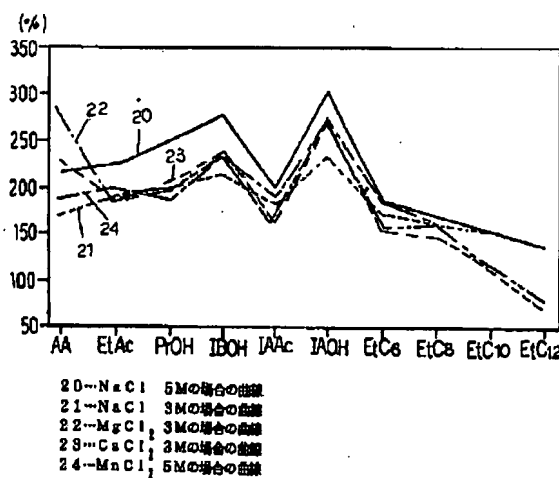


- 10...n-カプロン酸エチル成分
11...n-カプリル酸エチル成分
12...n-カプリン酸エチル成分
13...n-ラウリン酸エチル成分

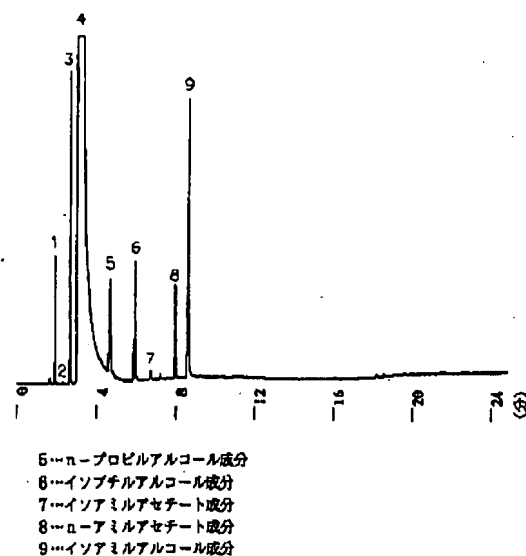
【図3】



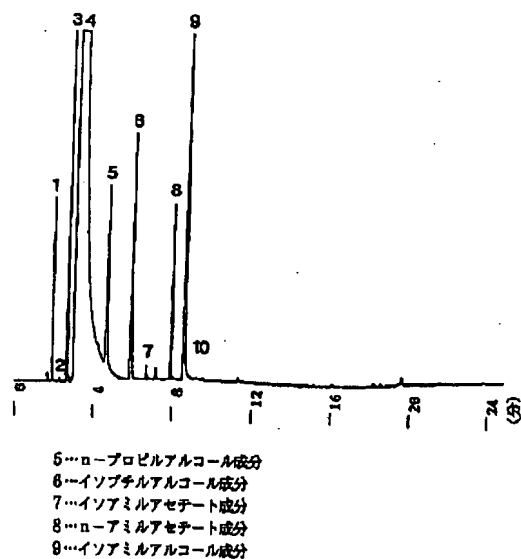
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

